

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

hpl-075EP
9-95-13144
5/300L

AL

PUBLICATION NUMBER : 06191941
PUBLICATION DATE : 12-07-94

APPLICATION DATE : 25-12-92
APPLICATION NUMBER : 04347071

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : ARIAKE YUTAKA;

INT.CL. : C04B 35/49 H01L 41/187

TITLE : PIEZOELECTRIC MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a piezoelectric material capable of being burnt at a low temperature and simultaneously with an inexpensive electrode material such as Ag-Pd alloy, having a high piezoelectric coefficient.

CONSTITUTION: A porcelain composition which is one having a composition of the formula $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{N}_{2/3})\text{O}_3$ - $b\text{X}$ - $c\text{PbTiO}_3$ - $d\text{PbZrO}_3$ wherein 0.5-10 atomic % Pb is replaced with at least one of Sr, Ba, Ca, La, Pr, Nd, Ce and Sm comprises at least one of ≤ 5 atomic % Zn, ≤ 5 atomic % Sn and ≤ 5 atomic % and ≤ 5 atomic %, by one or total of, Si and/or Ge, with the proviso that X is any one of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ and (a), (b), (c) and (d) are values in mol % satisfying the following formulas. $10 < a+b \leq 55$, $0.5 \leq b \leq 10$, $30 \leq c \leq 50$, $2.5 \leq d \leq 60$ and $a+b+c+d=100$.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-191941

(43) 公開日 平成6年(1994)7月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/49	R			
H 0 1 L 41/187		9274-4M	H 0 1 L 41/18	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-347071

(22) 出願日 平成4年(1992)12月25日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 村川 健作

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 有明 裕

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂上 照忠

(54) 【発明の名称】 圧電材料

(57) 【要約】

【目的】 低温焼成が可能でAg-Pd合金のような安価な電極材料と同時に焼成ができ、しかも大きな圧電定数をもつ圧電材料の提供。

【構成】 組成式 $a\text{Pb}(\text{Nb}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは/およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ の中のいずれか1種、a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式 $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは/およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。

ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、

$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 、の中のいずれか1種、

a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は圧電定数が大きく、低温焼結が可能で圧電アクチュエータ、圧電プーザー等の材料として好適な圧電材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、圧電材料としては $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ （ジルコン酸チタン酸鉛、PZTと略称される）系の磁器組成物が知られている。この磁器組成物は圧電性が大きいこと、高温まで使用可能であること、さらには第三成分によるPbの置換、あるいは第三成分の添加により種々の特性の磁器が得られること等の利点を有しているため圧電プーザー、周波数フィルタ、圧電着火素子等の材料として利用されてきた。

【0003】近年、精密機械、光学機器等の分野で精密な変位素子の必要性が高まり、これに圧電歪を利用した圧電アクチュエータを用いることが試みられている。この圧電アクチュエータには、小型、高変位、低電圧駆動と言った特性が要求されることから、これらの用途向けの圧電材料としては、まず第1に圧電定数の大きいことが必要となる。またアクチュエータ構造は積層化することが有利であるため、安価な電極材料（例えばAg-Pd合金）との同時焼成が可能のように、低い温度で焼結できる圧電材料が必要となる。

【0004】これまでに開発されている圧電材料の中で、本出願人が特開平2-6364号、同3-50156号、同3-131569号、同3-137056号の各公報で提案した材料は、圧電定数が 300×10^{-12} m/v と非常に大きく、アクチュエータ材料として適しているが、焼成温度が1250℃と高いために電極と同時に焼成して積層する場合にはPt電極しか使用できず高価なものとなる。

【0005】また、第7回強誘電体応用会議講演予稿集（平成1年5月31日）91~92頁にはPZTに $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_{11}$

を添加することによって低温焼成を可能にしたものが示されているが、Ag-Pd電極が使用可能となる1100℃での焼結では、比誘電率は3600、径方向電気機械結合係数は66%程度である。これらの値から予想される圧電定数 d_{31} は 250×10^{-12} m/v 程度である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の圧電材料は圧電定数が小さいか、または圧電定数が大きくても焼成を1200℃以上の高温で行わなければならないものであった。そのため電極材と同時に焼成して積層化しアクチュエータとして利用する場合には、変位量が小さいものしか得られないか、または電極材料として高温に耐えるPtしか使用できず、非常に高価になるという難点があった。

【0007】本発明は、上記の問題点を解決して、安価な電極材料（例えば、Ag-Pd合金）との同時焼成ができる程度の低温焼成でも大きな圧電定数をもつ圧電材料を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来から良好な圧電特性が認められている $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{X} - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ の4成分系材料（ここでXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ または $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ である。）について、その焼成温度を低下させることを目的としてSiまたは/およびGeを添加してその効果を調査した。

【0009】その結果、特定量のSiまたは/およびGeを添加することによって、焼成温度を低くしても圧電定数の極めて大きい圧電材料が得られることをつきとめた。

【0010】本発明の要旨は、下記の圧電材料にある。

【0011】組成式 $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ で表される磁器組成物であって、Pbの0.5~10原子%がSr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種で置換されている磁器組成物に、それぞれ5原子%以下のZn、SnおよびBiの中の少なくとも1種と、単独または合計で5原子%以下のSiまたは/およびGeを含有していることを特徴とする圧電材料。

【0012】ただし、上記組成式のXは、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 、の中のいずれか1種、a、b、cおよびdはモル%で、下記の各式を満足する値である。

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

$$a + b + c + d = 100$$

【0014】

【作用】Agが70%、Pdが30%の組成の電極材料が使用可能な焼結温度は1100℃程度までである。そこでこの温度を基準として調査を行った。

【0015】まず、基本組成 $a\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - b\text{X} - c\text{PbTiO}_3 - d\text{PbZrO}_3$ において、Xとして、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}$

$Nb_{2/3}O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ および
 $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$ の中のいずれを用いた場合でも大きな
 圧電定数が得られる。a、b、cおよびdを上記の各
 式で規定する範囲に限定することにより、電気機械結合
 係数、比誘電率のいずれもが大きくなり、圧電定数も大
 きくなる。a、b、cまたはdが上記の範囲外になると、
 電気機械結合係数、比誘電率のいずれかが小さくなり、
 圧電定数は小さくなる。

【0016】次に、Sr、Ba、Ca、La、Pr、Nd、Ceおよび
 Smの中の1種以上によるPbの置換を0.5～10原子%の範
 10 囲に限定することにより、電気機械結合係数および比誘
 電率が大きく向上し、圧電定数も大きくなる。置換量が
 0.5原子%未満では電気機械結合係数、比誘電率が向上
 せず圧電定数の向上も見られない。逆に10原子%を超え
 ると電気機械結合係数が著しく低下し、圧電定数も小さ
 くなる。

【0017】上記の組成にZn、SnおよびBiの中の少なく
 とも1種が添加されれば、その特性は一層改善される。
 いずれの元素でもその添加量が5原子%を超えると電気
 機械結合係数、比誘電率のいずれか、もしくは両方が低
 20 下し圧電定数が小さくなってしまふ。

【0018】更に、SiとGeは、単独で、または両者を合
 わせて添加することによって焼成温度を低くしても、電
 気機械結合係数、比誘電率は著しく向上させ、圧電定数
 も大きく向上させる。これはSiとGeが焼結性を改善し焼
 結体の密度を上げる効果を持つからである。Si、Geが単
 独で、または合計で0.1原子%未満の場合は密度が十分
 高くないために圧電特性の向上効果が小さい。従って、
 Si、Geの添加量は、それぞれ0.1原子%以上か、合計
 30 0.1原子%以上とするのが望ましい。しかし、Siお
 よびGeの添加量がそれぞれ、または合計で5原子%を超
 えると電気機械結合係数、比誘電率のいずれもが低下し
 圧電定数も小さくなる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例に相当す
 る圧電材料の具体的な組成とその特性について説明す
 る。

【0020】供試材の圧電材料は、前記組成式の各成分
 を構成する元素の下記のような酸化物、炭酸化合物ある
 いは水酸化合物を後記の表1に示す組成となるように配合
 40 し、成形した後、焼結することによって製造した。

【0021】 Pb_2O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、
 Sb_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、
 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 、 ZrO 、 SnO_2 、
 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2

上記の原料を適宜選んで表1の組成となるように秤量
 し、ボールミルを用いて充分に混合した。得られた混合
 物を800～1000℃で約2時間仮焼し、この仮焼物を再び
 ボールミルで十分に粉砕、混合した後、有機バインダー
 を混合して造粒した。この造粒粉を約1ton/cm²の圧力

で直径20mm、厚さ約2mmに成形し、これを1100℃で約2
 時間焼成した。ここで、焼成温度を1100℃としたのは、
 前述のように、Ag-Pd合金(Ag70%-Pd30%)の電極
 の使用可能温度が1100℃程度であるため、この温度で焼
 成した時の圧電材料の特性が重要だからである。

【0022】得られた円板状の焼結体の両面に銀電極を
 焼き付け、40～100℃のシリコンオイル中で2～3kV/mm
 の直流電圧を印加して分極処理を行った。こうして得
 られた磁器の圧電特性を表1に併記する。なお、表中の

【0023】

【数1】

$$\epsilon = \frac{T}{33} / \epsilon_0$$

【0024】は比誘電率、 K_r は径方向電気機械結合係
 数、 d_{31} は横方向圧電定数をそれぞれ表している。

【0025】表1において、試料No.1～25は、前記組成
 式のXを $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$ としたもの、即ち、a $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - b $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$ - c $PbTiO_3$ - d $PbZrO_3$
 のa、b、c、d(モル%)を変化させた試料である。各特性の試験結果からみて

$$10 < a + b \leq 55, \quad 0.5 \leq b \leq 10$$

$$30 \leq c \leq 50, \quad 2.5 \leq d \leq 60$$

の範囲が適当であると言える。上記の範囲外では d_{31} が
 小さくなる。

【0026】試料No.26～28は、Xとして $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$
 の代わりに $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ 、
 $Pb(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ のいずれかを用いたものである。
 いずれの場合も充分大きな d_{31} が得られている。

【0027】なお、試料No.1～28ではPbを置換する元素
 をLa(3.0原子%)とし、Sn、Zn、BiおよびGeの添加量は
 一定としてある。

【0028】試料No.29～42は、a $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -
 b $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$ - c $PbTiO_3$ - d $PbZrO_3$ (ただし、
 a、b、c、dの値は一定で、Sn、Zn、BiおよびGeの添
 加量も一定)において、Pbの一部をSr、Ba、Ca、La、P
 r、Nd、CeおよびSmの中の少なくとも1種により置換す
 る割合を変化させたものである。いずれの元素でも置換
 量が0.5～10原子%の範囲にある場合は充分大きな d_{31}
 40 が得られている。しかし、Pbの置換が0.5原子%未満の
 もの(No.29)あるいは10原子%を超えるもの(No.32)で
 は d_{31} が低下している。

【0029】試料No.43～58は、同じくa $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -
 b $Pb(Ni_{1/3}W_{1/3})O_3$ - c $PbTiO_3$ - d $PbZrO_3$ に
 おいてZn、SnおよびBiの添加量を変化させたものでは
 ある。Zn、SnおよびBiのいずれをも添加していないNo.58
 と較べれば明らかなように、大きな d_{31} を得るにはこれ
 らの元素のうち少なくとも1種が添加されていることが
 必要である。また、添加量が5原子%を超える場合(No.
 46、50)には d_{31} が小さくなっている。

【0030】試料No.59～73は、GeもしくはSi、または

その合計の添加量を変化させたものである。Ge、Siのいずれをも添加していない No. 59は d_{31} が著しく低い。これは1100℃という焼成温度が低過ぎることを意味する。一方、GeもしくはSi、またはその両者を添加した試料で優れた特性が得られていることは、1100℃という低温焼成でも十分であることを示している。但し、Geもしくは*

*はSi、または両者合計の添加量が5原子%を超える No. 64、No. 69 およびNo. 73 では、再び d_{31} が低下している。

[0031]

[表1(1)]

表 1 (1)

試料No.	組成											圧電特性		備考		
	a	X	b	c	d	Pb置換元素	置換量		Sn添加量	Zn添加量	Bi添加量	Ge添加量	Kr		$\epsilon_{31}^T/\epsilon_0$	$d_{31} \times 10^{-12} \text{ m/V}$
							原子%	原子%								
1	52.5	$\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	5.0	37.5	5.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	51	3730	220	比較例	
2	50.0	"	"	27.5	17.5	"	"	"	"	"	"	"	56	2440	191	比較例
3	50.0	"	"	30.0	15.0	"	"	"	"	"	"	"	60	5180	305	実施例
4	50.0	"	"	42.5	2.5	"	"	"	"	"	"	"	60	4980	299	実施例
5	32.5	"	"	25.0	37.5	"	"	"	"	"	"	"	48	4250	221	比較例
6	32.5	"	"	30.0	32.5	"	"	"	"	"	"	"	65	4830	319	実施例
7	32.5	"	"	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	"	63	5340	325	実施例
8	32.5	"	"	45.0	17.5	"	"	"	"	"	"	"	64	5700	341	実施例
9	32.5	"	"	52.5	10.0	"	"	"	"	"	"	"	49	4890	240	比較例
10	10.0	"	"	25.0	60.0	"	"	"	"	"	"	"	52	4750	253	比較例
11	10.0	"	"	30.0	55.0	"	"	"	"	"	"	"	60	5280	308	実施例
12	10.0	"	"	50.0	35.0	"	"	"	"	"	"	"	60	5710	320	実施例
13	10.0	"	"	55.0	30.0	"	"	"	"	"	"	"	51	4010	216	比較例
14	7.5	"	"	43.5	44.0	"	"	"	"	"	"	"	58	5290	303	実施例
15	37.5	"	0.0	37.5	25.0	"	"	"	"	"	"	"	60	3000	232	比較例
16	36.5	"	1.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"	65	4140	299	実施例

(注) * a Pb(0.6g₁₋₂Nb_{0.75-2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

[0032]

[表1(2)]

表 1 (2)

試料	組 成											正 電 特 性			備 考	
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換 元 素	置 換 量		Sn添加量 原 子 %	Zn添加量 原 子 %	Bi添加量 原 子 %	Ge添加量 原 子 %	Kr %	ϵ_T/ϵ_0 $\times 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm/V}$		
							原 子 %	原 子 %								
17	95.5	$\text{Pb}(\text{Nb}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_2$	2.0	37.5	25.0	La	3.0		2.0	2.0	2.0	0.3	68	3950	300	実施例
18	94.5	"	3.0	"	"	"	"		"	"	"	"	68	4300	315	実施例
19	93.5	"	4.0	"	"	"	"		"	"	"	"	67	4860	330	実施例
20	91.5	"	6.0	"	"	"	"		"	"	"	"	62	5750	332	実施例
21	90.5	"	7.0	"	"	"	"		"	"	"	"	57	6760	331	実施例
22	89.5	"	8.0	"	"	"	"		"	"	"	"	54	6740	313	実施例
23	88.5	"	9.0	"	"	"	"		"	"	"	"	52	7100	309	実施例
24	87.5	"	10.0	"	"	"	"		"	"	"	"	48	7780	299	実施例
25	82.5	"	15.0	"	"	"	"		"	"	"	"	17	6930	100	比較例
26	32.5	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_2$	5.0	"	"	"	"		"	"	"	"	64	5330	330	実施例
27	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_2$	"	"	"	"	"		"	"	"	"	64	5490	335	実施例
28	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_2$	"	"	"	"	"		"	"	"	"	64	5000	320	実施例
29	"	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_2$	"	"	"	-	0.0		"	"	"	"	63	3160	250	比較例
30	"	"	"	"	"	La	0.5		"	"	"	"	62	4720	301	実施例
31	"	"	"	"	"	"	10.0		"	"	"	"	49	7510	300	実施例
32	"	"	"	"	"	"	13.0		"	"	"	"	35	7200	210	比較例

(注) * a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_2$ - b $\text{X} - \text{c} \text{PbTiO}_3$ - d PbZrO_3 の a、b、c、d でモル%。

[0033]

[表 1 (3)]

表 1 (3)

試料 No	組 成										正 電 特 性			備 考	
	a %	X	b %	c %	d %	Pb置換 元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Ge添加量 原子%	Kr %	$\varepsilon_{311}/\varepsilon_0$		d, $\times 10^{-12}$ m/V
33	32.5	Pb(Ni _{1.2} W _{1.2})O ₈	5.0	37.5	25.0	Sr	3.0	2.0	2.0	2.0	0.3	64	5250	320	実施例
34	"	"	"	"	"	Ba	"	"	"	"	"	62	5300	315	実施例
35	"	"	"	"	"	Ca	"	"	"	"	"	63	5370	317	実施例
36	"	"	"	"	"	Pr	"	"	"	"	"	64	5200	320	実施例
37	"	"	"	"	"	Nd	"	"	"	"	"	65	4920	315	実施例
38	"	"	"	"	"	Ce	"	"	"	"	"	64	4820	306	実施例
39	"	"	"	"	"	Sm	"	"	"	"	"	62	5210	318	実施例
40	"	"	"	"	"	Sr/Ba	1.0/1.0	"	"	"	"	62	4890	304	実施例
41	"	"	"	"	"	La/Nd	1.5/1.5	"	"	"	"	61	5310	314	実施例
42	"	"	"	"	"	Ce/Sm	1.5/1.5	"	"	"	"	60	5320	309	実施例
43	"	"	"	"	"	La	3.0	0.1	0.0	0.0	"	61	5060	300	実施例
44	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	"	61	5230	310	実施例
45	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	"	"	58	5700	310	実施例
46	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	"	47	5500	240	比較例
47	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	"	58	5360	300	実施例
48	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	"	60	5150	301	実施例

(注) * a Pb(Cu_{0.1}Nb_{0.2})O₈ - b X - c PbTiO₃ - d PZrO₂ の a, b, c, d でモル%。

[0034]

[表 1 (4)]

表 1 (4)

試料 No	組 成										圧 電 特 性		備 考		
	X		b %	c %	d %	Pb置換 元素	置換量 原子 %	Sn添加量 原子 %	Zn添加量 原子 %	Bi添加量 原子 %	Ge添加量 原子 %	k _r %		ϵ_{12}/ϵ_0 $\times 10^{-12} \text{m/V}$	
49	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	La	3.0	0.0	5.0	0.0	0.3	58	5410	300	実施例
50	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	"	51	5400	265	比較例
51	"	"	"	"	"	"	"	"	0.0	0.1	"	59	5220	301	実施例
52	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.0	"	59	5050	296	実施例
53	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	"	58	5260	297	実施例
54	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	"	45	5180	231	比較例
55	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	0.0	"	61	5010	305	実施例
56	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	2.0	"	61	4880	298	実施例
57	"	"	"	"	"	"	"	2.0	0.0	"	"	62	4850	302	実施例
58	"	"	"	"	"	"	"	0.0	"	0.0	"	56	4830	275	比較例
59	"	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	2.0	0.0	47	4320	213	比較例
60	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	58	5470	303	実施例
61	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5430	328	実施例
62	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	62	5140	314	実施例
63	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	62	5180	315	実施例
64	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	51	5060	269	比較例

(注) * a $\text{PbO}(\text{g}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - b X - c PbTiO_3 - d PbZrO_3 の a、b、c、d でモル%。[0035]
[表1(5)]

13

表 1 (5)

試料 No	組 成										圧 電 特 性		備 考		
	a	X	b	c	d	Pb置換 元素	置換量 原子%	Sn添加量 原子%	Zn添加量 原子%	Bi添加量 原子%	Si添加量 原子%	K _r		ϵ_{33}/ϵ_0	d ₃₁ ×10 ⁻¹² cm/V
65	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	0.1	57	5500	300	実施例
66	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0	63	5320	324	実施例
67	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	62	5110	313	実施例
68	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5.0	61	5080	307	実施例
69	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	7.0	51	4980	280	比較例

(注) * a Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

10

20

30

40

【0036】

【表1 (6)】

14

表 1 (6)

試料 No	組 成										圧 電 特 性		備 考						
	a *	X	b *	c *	d *	Pb置換		Sn添加量		Zn添加量		Bi添加量		Si、Ge添加量		Kr	ϵ_{11}/ϵ_0	d ₁₁ $\times 10^{-12}$ m/V	
						元 素	%	原 子 %	原 子 %	原 子 %	原 子 %	原 子 %		原 子 %	原 子 %				原 子 %
70	32.5	Pb(Ni _{1/2} W _{1/2})O ₃	5.0	37.5	25.0	La	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	Si: 0.5 Ge: 0.5	63	5400	295	実施例		
71	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 1.0 Ge: 2.0	63	5210	290	実施例		
72	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 2.0 Ge: 1.0	63	5150	291	実施例		
73	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	Si: 3.0 Ge: 3.0	63	4800	231	比較例		

(注) * a Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O₃ - b X - c PbTiO₃ - d PbZrO₃ の a、b、c、d でモル%。

【0037】

【発明の効果】本発明の圧電材料は、Ag-Pd合金のような安価な電極材料と同時焼成が可能な低い温度で焼成しても大きな圧電定数を有する材料である。したがって圧電アクチュエータ、圧電プザー等の材料として実用性の高いものである。

50 【0038】